

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-293569

(43)公開日 平成 6 年(1994)10月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/66	B			
	E			
B 2 2 D 41/02	A	7511-4E		
F 2 7 D 1/00	N	7603-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5-78278	(71)出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号
(22)出願日	平成 5 年(1993) 4 月 5 日	(71)出願人	592134871 日本坩堝株式会社 東京都渋谷区恵比寿 1-21-3
		(72)発明者	鈴木 敏文 愛知県東海市東海町 5-3 新日本製鐵株 式会社名古屋製鐵所内
		(72)発明者	今 真佐留 愛知県東海市東海町 5-3 新日本製鐵株 式会社名古屋製鐵所内
		(74)代理人	弁理士 一色 健輔 (外 2 名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 混練耐火物

(57)【要約】

【目的】 本発明は、高炉出鉄樋、タンディッシュ等の各種溶融金属容器の内張りに使用する、予め加水混練した流し込み成形用不定形耐火物を提供する。

【構成】 耐火性材料に結合材としてアルミナセメントを混合してなる不定形耐火物の 1 0 0 重量部に対して、水に難溶性のトリポリリン酸アルミニウム 0. 1 ~ 3. 0 重量部を添加し、水 4 ~ 1 0 重量部を加えて混練してなる。

【効果】 加工後は比較的低い温度の加熱で水硬性反応が始まり、均等に硬化できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐火性材料に結合材としてアルミナセメントを混合してなる不定形耐火物の100重量部に対して、水に難溶性のトリポリリン酸アルミニウム0.1～3.0重量部を添加し、水4～10重量部を加えて混練してなることを特徴とする混練耐火物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高炉出鉄樋、タンディッシュ等の各種溶融金属容器の内張りに使用する流し込み成形用不定形耐火物に関し、特に予め加水混練した状態で梱包され出荷される混練耐火物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】流し込み成形用不定形耐火物は、加水混練した耐火物を中子等の型枠内に流し込んで施工体を成形するのに使用されている。加水混練物は施工するまではその流動性が変化せず、施工完了後は速やかに型枠を除去できる程度の硬化強度を有することが望ましい。そして、施工体から型枠を取り外した（以下「脱型」という）後では、施工体に含まれる水分を除去するための加熱乾燥を行う際の加熱によって、混練物に含有された結合材が硬化焼結する。

【0003】この種的不定形耐火物としては、アルミナセメントを結合材とした水硬性キャスト耐火物が主流をなしている。そして従来は一般に、粉状体で袋詰梱包された耐火物を施工現場で加水混練した後直ちに型枠内に流し込み、アルミナセメントの水和反応によって硬化させて施工体を形成していたが、耐火物の加水混練時に粉塵が飛散して作業環境を悪化させるほか、作業に人手を要することから近年の省力化の要求に答えられない嫌いがあった。

【0004】このような背景の下で、耐火物の製造段階で加水混練したものを梱包、出荷することが提案されているが、アルミナセメントは一般のコンクリートの結合材であるポルトランドセメントに比べて、その水と反応が非常に速く進行し、気温の高い夏場などは加水混練後2時間も経過すると流動性を失い、流し込み成形に適さなくなってしまう。

【0005】そこで本出願人は先に、結合材としてアルミナセメントを使用せず、水に難溶性のトリポリリン酸アルミニウムを用いると加水混練後の流動性が長時間に亘って保持されるとの知見に基づき、この水に難溶性のトリポリリン酸アルミニウムを結合材として耐火性材料に混合したものに、水を混練した耐火物を提案した（特開昭55-85475）。この混練耐火物は室温程度での保存で約1ヶ月間は硬化反応が進行せず、施工に必要な流動性を保持するので、製品寿命の点では満足できるものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、施工後の強度の発現が加熱によるトリポリリン酸アルミニウムの縮合反応に依存しているため、脱型に十分な硬化強度を得るためには300℃以上の高温で加熱する必要がある、その作業が煩雑になるばかりでなく、加熱中に熱を受けやすい施工体表面に結合材（トリポリリン酸アルミニウム）が移動してきて濃縮され、発泡や亀裂等の現象を生じる傾向があり、結果として施工体が不均一で弱い組織になりがちであるといった問題を有していた。

【0007】また、300℃以上という高温加熱では、型枠が金属製であっても変形してしまい、繰り返しの使用に耐えられなくなることも問題視されてきた。

【0008】また、本出願人は特開昭59-8673号で、結合材としてアルミナセメントを用い、その硬化遅延剤として水に難溶性のトリポリリン酸アルミニウムを添加してなる耐火物を提案したが、これは基本的に施工現場での加水混練を予定したものであるため、加えるべき水の分量については特別な考察がなされていない。

【0009】本発明は上述したような事情に鑑みなされたもので、その目的は、製造段階で加水混練された混練耐火物であって、施工に必要な流動性を12時間以上の長時間に亘って保持し得るとともに、施工後は比較的低温度の加熱で十分な硬化強度を発現させることができ、もって均一な組織の施工体を得ることの出来る、混練耐火物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段及び作用】上記目的を達成するため、本発明に係る混練耐火物は、耐火性材料に結合材としてアルミナセメントを混合してなる不定形耐火物の100重量部に対して、水に難溶性のトリポリリン酸アルミニウム0.1～3.0重量部を添加し、水4～10重量部を加えて混練してなることを特徴とするものである。

【0011】耐火性材料としては、従来からキャスト等で使用されている通常材料、即ち、アルミナ、炭化珪素、ボーキサイト、黒鉛等の骨材や、シリカやアルミナの微細粒子などが用いられる。これらの耐火性材料は、施工体の形状、大きさ、厚さ並びに使用条件、即ち、温度、接触するガス、溶融金属、溶融スラグなどに応じて適宜選択し、粒度を調整して使用する。また、必要に応じて粉末状ピッチやカオリン粘土などを加えても良い。

【0012】水に難溶性のトリポリリン酸アルミニウムは、結合材であるアルミナセメントの硬化を抑制する機能を有する。硬化は水と反応によるものであり、具体的には、アルミナセメントと水との接触によってセメント成分がイオン解離し、 Ca^{2+} イオン濃度が過飽和になることで水化合物を生成し、硬化する。従って、その硬化を停止させるためには Ca^{2+} イオン濃度を制御することが必要であり、これには水と物のPHを低下させる酸

が有効である。

【0013】本発明者らの実験では、アルミナセメントの水和反応は無機酸や有機酸との組合せによってPHが6以下となるように調整すれば進行しなくなることが判明した。しかし、水に非溶解性の酸では抑制効果が得られず、混練耐火物の流動性が急速に失われてしまい、逆に、リン酸アルミニウムなどの水溶性の酸では溶解速度が速すぎて水和反応を過度に抑制するためか、施工後に加熱しても均一に硬化しなくなってしまう。

【0014】これらの検討の中で、水に難溶性のトリポリリン酸アルミニウムを採用した場合のみは、混練耐火物の常温での硬化進行が抑制され、混練後48時間経過しても流し込み作業に必要な流動性を維持し、しかも加熱すると70℃より硬化が開始され、80～90℃の温度では十分に硬化機能が回復することが判明した。このトリポリリン酸アルミニウムによる硬化抑制のメカニズムは必ずしも明らかなでないが、おおよそ次のように考えられる。

【0015】つまり、水に難溶性のトリポリリン酸アルミニウムは他の酸と異なり、すぐに溶解することがないため、耐火物の成分に由来する陽イオンや陰イオンと急激な反応を進行することなく、もっとも反応性のあるアルミナセメントの水和反応初期の過程で発生する Ca^{2+} イオンのみと選択的に反応した後、この反応物がアルミナセメント粒子表面を被覆して引き続いての水和反応を抑制するものと見られる。また加熱することで硬化するのは、抑制されていた水和反応が活発になるためと考えられる。その結果、結合材であるアルミナセメントの水和反応が進行することによって施工体全域での均一な強度発現が得られることになる。

【0016】このトリポリリン酸アルミニウムの添加量は、不定形耐火物100重量部に対して0.1重量部以上で硬化抑制効果が認められるが、3重量部を超えても抑制効果の向上がないばかりか施工後の施工体の硬化の障害となる。従って、トリポリリン酸アルミニウムの添加量は0.1～3重量部の範囲内とする。

【0017】本発明の混練耐火物は、上記不定形耐火物に水に難溶性のトリポリリン酸アルミニウムを添加した粉体混合物に、水を加えて混練したものであり、その水

分量は4～10重量部の範囲に設定される。従来の流し込み用不定形耐火物では、流し込み作業に適した流動性を得るのに必要な水分量は、耐火物の構成材料の嵩比重によって異なるが、おおむね3～15重量部の範囲である。しかし、本発明のように水に難溶性のトリポリリン酸アルミニウムを加え、製造段階で加水混練したものにあっては、搬送途中の振動による微粉部分の偏析や長時間放置による水分の分離が生じるので、適正な水分管理を必要とする。本発明者らの研究によれば、本発明で必要な水分量は上記のように4～10重量部の範囲内である。

【0018】また本発明の実施にあたっては、水分の分離や微粉部分の偏析防止のため、有機高分子多糖類やメチルセルローズ、アルギン酸ソーダ等の分散剤を添加することもできる。

【0019】

【実施例】以下に実施例について説明する。表1に示す配合により、本発明の実施例と比較例とを作成した。実施例1～3及び比較例1～3は、耐火性材料として平均粒径1～8mmのアルミナ及び平均粒径1～5mmの炭化珪素を骨材とし、これに平均粒径0.25mm以下のアルミナ微粉と同1mm以下の炭化珪素微粉、ならびに炭化珪素の超微粉、粉末状ビッチ、耐火粘土をそれぞれ表1に示す比率で混合して構成し、結合材としてのアルミナセメント及び少量の解膠剤を加えて不定形耐火物を得た。実施例4、5はそれぞれ耐火性材料として更に平均粒径1～8mmのボーキサイト及びスピネル骨材を加えたもの、また比較例4はアルミナセメントを用いなかった場合である。

【0020】そして、実施例1～6及び比較例2は上記不定形耐火物の100重量部に対し、水に難溶性のトリポリリン酸アルミニウムを表1の量だけ添加したのに対し、比較例3は水溶性リン酸アルミニウムを、また比較例4は熱硬化性結合材である珪酸ソーダをそれぞれ添加したものである。なお、比較例1は従来の一般的な流し込み用不定形耐火物の例である。

【0021】

【表1】

表 1

	実 施 例						比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
アルミナ骨材 8~1mm	55	55	55	20	20	55	55	55	55	55	55	55
アルミナ微粉 0.25mm以下	10	10	10	35	10	10	10	10	10	10	10	10
ポーキサイト骨材 8~1mm												
スビルネ骨材 5~1mm	10	10	10	10	35	10	10	10	10	10	10	10
炭化珪素骨材 8~1mm	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
炭化珪素微粉 1mm以下	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
シリカ超微粉	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
粉末ビッチ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
耐火粘土	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
耐火剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
解 凍 剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
アルミナセメント	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水溶性リン酸アルミニウム												
メチルセルローズ	5.5	5.5	5.5	8.0	5.5	6.0	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	6.0
水												
珪酸ソーダ	15.3	15.6	14.9	15.3	14.8	14.3	15.4	15.5	10.8	12.9	12.9	12.9
流動性フロー剤	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化
常温 (20℃) 養生	6時間後	6時間後	6時間後	6時間後	6時間後	6時間後	6時間後	6時間後	6時間後	6時間後	6時間後	6時間後
強度 (kg/cm ²)	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後
熱間 (90℃) 養生	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後	12時間後
強度 (kg/cm ²)	29	33	32	30	31	30	26	28	—	—	—	—
140℃×3hr 焼成物性	37	41	38	32	43	40	33	34	—	—	—	—
吸水率 (%)	18.5	18.7	19.1	20.4	18.6	19.0	18.6	18.8	—	—	—	—
耐食性	3.7	3.8	3.5	6.2	3.1	4.1	4.2	4.3	—	—	—	—

表1から明らかなように、実施例1～6はいずれも加水混練後の水和反応が停止し、常温（20℃）で48時間経過後も未硬化のままで流し込み成形に適した状態であるとともに、90℃の比較的低い温度での加熱により硬化して強度を発現している。水分の添加量は実施例1～3及び5が5.5重量部であり、実施例4はポーキサイトの嵩比重から添加量が8.0重量部に増大している。*50

*実施例6は水分添加量を6.0重量部にするとともに分散剤としてメチルセルローズを加えたが、水に難溶性のトリポリリン酸アルミニウムと併用することで、本発明の効果が得られている。

【0022】一方、比較例1は常温で水和反応が進行しており、加水混練してから施工に利用できるまでの時間が非常に短く、施工現場での加水混練作業が必要である

ことが分かる。また、比較例2もトリポリリン酸アルミニウムの添加量が少なすぎるため、常温での硬化を停止するまでに至っていない。

【0023】比較例3は水溶性リン酸アルミニウムを加えた結果、流動性が大幅に低下し、流し込み施工用としての機能に欠け適正な成形が出来ないことが明らかとなったため、その後の特性調査は中止した。また、比較例4は常温での保存性は有するものの、90℃の加熱では硬化せず、また高温で硬化させた場合でも強度発現性に乏しく、溶融金属容器の内張り材としての性能が劣る。

【0024】なお、流動性・フロー値はJIS R 5201の9, 7項に規定された手法で、混練後の流動性を測定した。

【0025】養生強度は、50mm径×50mm高さの円柱状金型内に各混練材料を流し込み、密閉したうえで90℃の温度で12時間養生した後、未硬化であった比較例3を除いて脱型し、それぞれの曲げ強さを測定したものである。

【0026】また、焼成物性は、各混練材料をJIS R 2653に規定される成形型に流し込み、実施例1

～6は90℃にて24時間、比較例1, 2は常温(20℃)で24時間、また比較例4は300℃にて24時間、それぞれ養生硬化させたものを供試体とした。それぞれの供試体を110℃の温度で24時間乾燥処理した後、1450℃で×3時間焼成したものについて、その曲げ強さ及び気孔率を測定した。

【0027】耐食性試験は、所定形状の侵食テスト用成形用金型を用いて上記焼成物性用供試体と同様の方法で硬化させ、110℃×24時間乾燥処理したものを供試体とした。数値が小さいほど、侵食量は小となる。

【0028】

【発明の効果】上述のように、本発明に係る混練耐火物は、加水混練した状態で長時間に亙り流し込み成形に必要な流動性を保持するため、製造段階で加水混練してから梱包、出荷することができる。このため、施工現場での粉塵の発生を抑えて作業環境を改善するのに役立つ。また、施工後は比較的低い温度の加熱で十分な硬化強度を発現することから、高温加熱に伴う脆弱性といった恐れがなく、施工体組織を均一なものとする事ができるほか、施工用型枠を繰り返し利用できるなど、優れた効果を奏するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 忠彦
愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

(72)発明者 井上 典幸
愛知県豊田市美里4-3-3

(72)発明者 清水 隆司
愛知県豊田市青木町5-20-48

(72)発明者 大沢 文明
愛知県豊田市青木町2-107-3